

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-140654

(43)Date of publication of application : 02.06.1995

---

(51)Int.Cl. G03F 7/033  
G02B 5/20  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/029  
G03F 7/031

---

(21)Application number : 06-205322

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 30.08.1994

(72)Inventor : TAJIMA SUKEFUKU  
BESSHO NOBUO  
NEMOTO HIROAKI  
SHITANI FUMINE

---

(30)Priority

Priority number : 05261877    Priority date : 24.09.1993    Priority country : JP

---

## (54) RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a radiation-sensitive composition with the surface being hardly stained and appropriately used as a pigment-dispersed color filter composition with the formed picture element firmly attached to a glass substrate.

CONSTITUTION: This radiation-sensitive composition contains a monomer having an alcoholic hydroxyl, a macromonomer, a binder polymer as the copolymer with other monomers copolymerizable with the monomers, pigment and a radiation-sensitive compd.

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 4 0 6 5 4

(43) 公開日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 6 月 2 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/033				
G02B 5/20	101	8507-2K		
G03F 7/004	505			
7/027	501			
7/029				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 6 - 2 0 5 3 2 2	(71) 出願人	0 0 0 0 4 1 7 8 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号
(22) 出願日	平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 8 月 3 0 日	(72) 発明者	田島 右副 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 日 本合成ゴム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平 5 - 2 6 1 8 7 7	(72) 発明者	別所 信夫 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 日 本合成ゴム株式会社内
(32) 優先日	平 5 ( 1 9 9 3 ) 9 月 2 4 日	(72) 発明者	根本 宏明 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 日 本合成ゴム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )	(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性組成物

(57) 【要約】

【目的】 地汚れを生じにくく、形成された画素がガラス基板への密着性に優れる顔料分散型カラーフィルター用組成物として好適に用いられる感放射線性組成物を提供すること。

【構成】 (A) (A-1) アルコール性水酸基を有するモノマー、(A-2) マクロモノマーおよび(A-3) これらと共重合可能な他のモノマーの共重合体であるバインダーポリマー、(B) 顔料並びに(C) 感放射線性化合物を含有する感放射線性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (A-1) アルコール性水酸基を有するモノマー、(A-2) マクロモノマーおよび (A-3) これらと共重合可能な他のモノマーの共重合体であるバインダーポリマー、(B) 顔料並びに (C) 感放射線性化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線性組成物に関する。さらに詳しくは、液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを形成するために好適に用いられ、顔料の分散性が良好であり、基板との密着性がよく、塗膜物性の優れた顔料を分散した感放射線性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示素子や固体撮像素子のカラーフィルターを製造する方法として、染色法、印刷法、電着法等が知られているが、特に近年色純度、寸法精度、耐プロセス性等の面から着色感放射線性組成物を用いるフォトリソグラフィ法が着目されつつある。感放射線性組成物を用いてフォトリソグラフィ法によってカラーフィルターを製造するには、ガラス基板に形成されたブラックマトリックス上に感放射線性組成物をスピンコーター等により塗布し、これを乾燥して塗膜を形成し、次いで、露光し現像することにより着色された画素を得ている。そして、異なる色の感放射線性組成物を用いてこのプロセスを複数回行うことによってカラーフィルターを得ている。しかし、従来の感放射線性組成物による画素は、基板からはがれ易くカラーフィルターに欠損を生じ易い。このために、画素の基板への密着性の向上を図ると、現像時に溶解散逸すべき非画素部の現像液への溶解性も低下し、いわゆる地汚れや膜残りが発生し易い。

【0003】この様な問題を解決する技術として、欧州公開特許第 0 5 6 4 1 6 8 A 2 において、特定の構造のアルカリ可溶性ブロック共重合体をバインダーとし、さらに感放射線化合物および顔料を含有するカラーフィルター用感放射線性組成物が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、顔料を分散した新規な感放射線性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、地汚れを生じにくく、形成された画素がガラス基板への密着性に優れるカラーフィルターを形成するために好適に用いられる顔料を分散した感放射線性組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、ブラックマトリックスおよびガラス基板への地汚れを起こさず、且つブラックマトリックスおよびガラス基板への密着性に優れた画素を与える、塗膜物性に優れた、カラーフィルターを形成するために好適に

用いられる顔料を分散した感放射線性組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A) (A-1) アルコール性水酸基を有するモノマー、(A-2) マクロモノマーおよび (A-3) これらと共重合可能な他のモノマーの共重合体であるバインダーポリマー、(B) 顔料並びに (C) 感放射線性化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物によって達成される。以下、本発明で「放射線」という語は、可視光線、紫外線、電子線、X 線等を含む概念で用いられる。以下、本発明の組成物を詳細に説明する。

## 【0006】(A) バインダーポリマーについて

本発明では、バインダーポリマー (A) としては、アルコール性水酸基を有するモノマー (A-1) (以下 (A-1) という)、マクロモノマー (A-2) (以下 (A-2) という)、および、これらのモノマーと共重合可能なモノマー (A-3) (以下 (A-3) という) との共重合体が用いられる。

【0007】(A-1) としては、分子中に少なくとも 1 個のアルコール性水酸基を有する不飽和化合物が好適なものとして挙げられる。(A-1) の具体例としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートおよびポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレートが挙げられる。これらのうち、(A-1) としては 2-ヒドロキシエチルメタクリレートが特に好ましい。

【0008】本発明では、目的とする性質を得るために (A-2) をバインダーポリマー (A) の共重合成分として用いることにより、バインダーポリマー (A) をブロック共重合体とすることを特徴の 1 つとする。(A-2) としては分子内に重合性炭素-炭素二重結合を、好ましくは一つ有するポリスチレン換算数平均分子量 (以下「M<sub>n</sub>」という) 1,000~10,000、特に 2,000~8,000 の化合物が好ましく用いられる。

【0009】かかる (A-2) としては、例えばスチレン、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ブタジエンおよびイソブレンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーの単独重合体あるいは共重合体であって、片方の分子末端に (メタ) アクリロイル基を有するものを挙げることができる。

【0010】このような (A-2) の具体例としては、ポリスチレンオリゴマー、ポリメチル (メタ) アクリレートオリゴマーまたはポリブチル (メタ) アクリレート

オリゴマーの片方の分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマーを好適なものとして挙げられる。また、市販品としては、AS-6(東亜合成化学工業(株)製、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー、 $M_n=6,000$ )、AA-6(東亜合成化学工業(株)製、片末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレートオリゴマー、 $M_n=約6,000$ )およびAB-6(東亜合成化学工業(株)製、片末端メタクリロイル化ポリブチルアクリレートオリゴマー、 $M_n=6,000$ )等が容易に入手できる。

【0011】この他、(A-2)としては、例えば片方の分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリシリコンオリゴマーも好適なものとして用いられる。また、(A-3)は、(A-1)および(A-2)のいずれとも共重合しうるモノマーであり、例えば不飽和カルボン酸、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル、不飽和カルボン酸アリールアルキルエステル、不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル、不飽和カルボン酸グリシジルエステル、カルボン酸ビニルエステル、シアン化ビニルおよび脂肪族共役ジエンを好ましいものとして挙げることができる。

【0012】かかる(A-3)の具体例としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸アルキルエステル；ベンジル(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸アリールアルキルエステル；アミノエチルアクリレートなどの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル；グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル；および1,3-ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族共役ジエンなどが挙げられる。

【0013】これらの(A-3)のうち、不飽和カルボン酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、不飽和カルボン酸アリールアルキルエステルおよびカルボン酸ビニルエステルが好ましい。これら(A-1)、(A-2)および(A-3)は単独であるいは2種以上組合せて用いられる。バインダーポリマー(A)における(A-1)の共重合比は、全モノマー100重量部に対して、5~30重量部が好ましく、10~20重量部がより好ましい。また、(A-2)の共重合比は、全モノマー100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、5~20重量部がより好ましい。なお(A-3)の共重合比は、(A-1)および(A-2)の共重合量の残量である。

【0014】バインダーポリマー(A)としては、具体的には、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

【0015】バインダーポリマー(A)中に、(A-1)によってアルコール性水酸基を導入することにより、形成される画素のブラックマトリックスおよびガラス基板に対する密着性を向上させることができる。そして、上記のような共重合比で(A-1)を用いることにより、形成される画素の基板に対する密着性がさらに向上するとともに非画素部のブラックマトリックスおよびガラス基板の地汚れが発生しにくくなる。

【0016】また、バインダーポリマー(A)に(A-2)を共重合させることによってバインダーポリマー(A)がグラフトポリマー化され、その結果、顔料との親和性が高まり、塗膜の均一性、アルカリ現像性の非画素部の溶解性などを著しく向上させることができる。さらにバインダーポリマー(A)に(A-3)を共重合することによりバインダーポリマー(A)のアルカリ可溶性を調整し、また成膜性、耐熱性などを向上させることができる。

【0017】本発明で用いられるバインダーポリマー(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(キャリアー：テトラヒドロフラン)で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量(以下「Mw」という)が、好ましくは5,000~50,000であり、より好ましくは10,000~30,000である。

【0018】このようなMwを有するバインダーポリマー(A)は、(A-1)、(A-2)および(A-3)を溶媒の存在下ラジカル重合することにより得ることができる。その際、連鎖移動剤を使用することができる。この連鎖移動剤としては、バインダーポリマー(A)を含有する本発明の組成物を用いたカラーフィルター製造時の熱による変色が少ないことから、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーが好ましい。 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーは、モノマー合計100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部の量で、より好ましくは、0.1~10重量部の量で用いられる。なお、 $\alpha$ -スチレンダイマーとしては、異性体として、

(イ) 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン

(ロ) 2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン

(ハ) 1,1,3-トリメチル-3-フェニルインダン

がある。連鎖移動剤としての $\alpha$ -メチルスチレンダイマーとして好ましい組成は、全体量を100重量部とした時に(イ)成分が40重量部以上、(ロ)成分および/または(ハ)成分が60重量部以下、さらに好ましくは、(イ)成分が50重量部以上、(ロ)成分および/または(ハ)成分が50重量部以下である。

#### 【0019】(B) 顔料について

本発明では、顔料(B)として、有機顔料または無機顔料が用いられる。ここで、有機顔料とは、水または有機溶剤に不溶性の染料または顔料である。具体的には、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists出版)のピグメント(Pigment)に分類される化合物を挙げることができる。

【0020】また、無機顔料とは、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物であり、具体的には鉄、コバルト、アルミニウム、カドニウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および前記金属の複合酸化物を挙げることができる。

【0021】このような顔料(B)としては、より具体的には、下記のようなカラーインデックスC I 番号の化合物が挙げられる。

C.I.Pigment Yellow 24, C.I.Pigment Yellow 31, C.I.Pigment Yellow 53, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Orange 43, C.I.Pigment Red 105, C.I.Pigment Red 149, C.I.Pigment Red 176, C.I.Pigment Red 177, C.I.Pigment Violet 14, C.I.Pigment Violet 29, C.I.Pigment Blue 15, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:6, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 28, C.I.Pigment Green 15, C.I.Pigment Green 25, C.I.Pigment Green 36, C.I.Pigment Brown 28, C.I.Pigment Black 1, C.I.Pigment Black 7, 等。

【0022】これらの顔料は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明では、顔料(B)は、通常バインダーポリマー(A)100重量部に対して、10~1000重量部、好ましくは20~500重量部の量で用いられる。

#### 【0023】(C) 感放射線性化合物について

本発明で用いられる感放射線性化合物(C)としては、放射線の照射により、そのエネルギーを吸収し電子的励起状態となりラジカル、ナイトレン、メチレン等の活性種を発生し、①重合性炭素-炭素二重結合の重合連鎖反応を発生させるもの、あるいは、②炭素-炭素結合や炭素-水素結合に介入し、分子間で架橋構造を形成させるものが利用される。

【0024】上記①の例としては、例えば放射線照射でラジカルを発生する化合物、すなわち放射線重合開始剤および放射線重合性モノマーまたはオリゴマーの如き放射線照射で重合する不飽和二重結合を有する化合物を示すことができる。このうち、放射線重合開始剤とし

ては、カルボニウム化合物、例えばジアセチル、ベンジル、ベンゾイン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン、3,3-ジエチル-4-メトキシベンゾフェノン等を;

【0025】アゾ化合物およびアジド化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ジアゾニウム、4-アジドベンズアルデヒド、4-アジドアセトフェノン、4-アジドベンザルアセトフェノン、4-アジドベンザルアセトン、アジドピレン、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メトキシジフェニルアミン等を;

【0026】有機硫黄化合物、例えばメルカプタンジスルフィド等を;

【0027】過酸化物、例えばジエチルエーテルパーオキサイド等を;

【0028】トリハロメタン化合物、例えば1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0029】また、放射線重合性モノマーまたはオリゴマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリアクリロイルオキシエチルフォスフェート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多価アクリレート; 4-アジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、4-アジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂の縮合物、4-アクリロイルフェニルシナモイルエステルの重合物または共重合物等が挙げられる。これらの放射線重合性モノマーまたはオリゴマーは、本発明の組成物が放射線の照射を得て接着性を有する塗膜を形成し得るならば本発明の目的および効果を損なわない範囲で任意の割合で使用できる。

【0030】また、上記②の例としては、放射線照射でラジカル、カルベン、ナイトレンなどを発生する官能基を少なくとも2個有する化合物、すなわち放射線架橋剤を挙げることができる。この放射線架橋剤としては、ジア

ジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパン、1,3-ビス(4'-アジドシンナミリデン)-2-プロパン、4,4'-ジアジドスチルベン、重クロム酸アンモニウム等が挙げられる。

【0031】これらの感放射線性化合物のうち、放射線重合開始剤である放射線の照射でラジカルを発生する化合物と放射線重合性モノマー、特に多価アクリレートとを組合せて用いるのが好ましい。このような組合せとしては、例えば2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンまたは2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンを放射線重合開始剤に用い、ペンタエリスリトールトリアクリレートまたはジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを放射線重合性モノマーとして用いる組合せを挙げることができる。この場合、放射線重合開始剤は、放射線重合性モノマー100重量部に対し、0.01~200重量部、好ましくは1~120重量部を用いる。

【0032】上記感放射線性化合物は、バインダーポリマー(A)100重量部に対して、通常、10~200重量部で用いられ、好ましくは20~150重量部で用いられる。10重量部未満では画素の鮮明さが不十分となり易く、200重量部を超えると非画素部に膜残りが生じ易くなる。

【0033】本発明の組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、バインダーポリマー(A)以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。

【0034】これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等のバインダーポリマー(A)以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-

-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【0035】また、放射線未照射部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、本発明の組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えば辛酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0036】本発明の組成物は、上記バインダーポリマー(A)、顔料(B)および感放射線性化合物(C)、さらに場合によって用いられるその他の成分を溶媒の存在下、例えばボールミル、ペブルミル、シェーカー、ホモジナイザー、三本ロール、サンドミル、ナノマイザー等を使用して混合分散することによって調製することができる。

【0037】また、本発明の組成物は、顔料(B)、例えば平均粒径1μm以下の顔料(B)を分散剤と溶媒とを含む分散媒に分散せしめ(予備分散工程)、次いで得られた予備分散液を100kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力下で、高圧分散処理する(高圧分散工程)ことによって調製した顔料分散液に、上記バインダーポリマー(A)および感放射線性化合物(C)さらに場合によって用いられるその他の成分を添加し上記の如き分散機で混合することによって調製することもできる。この方法によれば、カラーフィルターの消偏(偏光の散乱)作用を低減することができる。

【0038】上記予備分散工程で用いられる分散剤としては、多くの種類の分散剤が用いられるが、例えば、フタロシアニン誘導体(市販品E F K A-745(森下産

業製) ; オルガノシロキサンポリマー K P 3 4 1 ( 信越化学工業製 ) 、 ( メタ ) アクリル酸系 ( 共 ) 重合体ポリフロー N o . 7 5 、 N o . 9 0 、 N o . 9 5 ( 共栄社油脂化学工業製 ) 、 W 0 0 1 ( 裕商製 ) 等のカチオン系界面活性剤 ; ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤 ; エフトップ E F 3 0 1 、 E F 3 0 3 、 E F 3 5 2 ( 新秋田化成製 ) 、メガファック F 1 7 1 、 F 1 7 2 、 F 1 7 3 ( 大日本インキ製 ) 、フロラード F C 4 3 0 、 F C 4 3 1 ( 住友スリーエム製 ) 、アサヒガード A G 7 1 0 、サーフロン S - 3 8 2 、 S C - 1 0 1 、 S C - 1 0 2 、 S C - 1 0 3 、 S C - 1 0 4 、 S C - 1 0 5 、 S C - 1 0 6 8 ( 旭硝子製 ) 等のフッ素系界面活性剤 ; W 0 0 4 、 W 0 0 5 、 W 0 1 7 ( 裕商製 ) 等のアニオン系界面活性剤 ; E F K A - 4 6 、 E F K A - 4 7 、 E F K A - 4 7 E A 、 E F K A ポリマー 1 0 0 、 E F K A ポリマー 4 0 0 、 E F K A ポリマー 4 0 1 、 E F K A ポリマー 4 5 0 ( 以上森下産業製 ) 、ディスパースエイド 6 、ディスパースエイド 8 、ディスパースエイド 1 5 、ディスパースエイド 9 1 0 0 ( サンノブコ製 ) 等の高分子分散剤 ; その他イソネット S - 2 0 ( 三洋化成製 ) が挙げられる。

【 0 0 3 9 】これらの分散剤は、単独で用いてもよくまた 2 種以上組み合わせて用いてもよい。このような分散剤は、顔料分散液中に、通常顔料 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 5 0 重量部の量で用いられる。

【 0 0 4 0 】本発明の組成物を調製する際に使用する溶媒としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、

【 0 0 4 1 】 3-オキシプロピオン酸メチル、 3-オキシプロピオン酸エチルなどの 3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類 ; 3-メトキシプロピオン酸メチル、 3-メトキシプロピオン酸エチル、 3-エトキシプロピオン酸メチル、 3-エトキシプロピオン酸エチル、 2-オキシプロピオン酸メチル、 2-オキシプロピオン酸エチル、 2-オキシプロピオン酸プロピル、 2-メトキシプロピオン酸メチル、 2-メトキシプロピオン酸エチル、 2-メトキシプロピオン酸プロピル、 2-エトキシプロピオン酸メチル、 2-エトキシプロピオン酸エチル、 2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、 2-

オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、 2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、 2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、

【 0 0 4 2 】 ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、 2-オキシプロタン酸メチル、 2-オキシプロタン酸エチル等 ; エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、

【 0 0 4 3 】 プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等 ; ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 2-ヘプタノン、 3-ヘプタノン等 ; 芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】 これらのうち、 3-エトキシプロピオン酸メチル、 3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、 3-メトキシプロピオン酸メチル、 2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が好ましく用いられる。

【 0 0 4 5 】 これら溶媒は、単独で用いてもあるいは 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 4 6 】 溶媒は、通常顔料 1 0 0 重量部に対して 1 0 0 ~ 4 0 0 0 重量部、好ましくは 2 0 0 ~ 2 0 0 0 重量部の量で用いられる。

【 0 0 4 7 】 予備分散工程においては、顔料が、分散剤と溶媒とを含む分散媒に分散される。この分散には、通常、ボールミル、ディゾルバー、ホモミキサー、ニーダー、 3 本ロール、サンドミル等の分散機あるいは混練機が用いられる。

【 0 0 4 8 】 これらのうち、 3 本ロールまたはサンドミルが好ましく用いられる。予備分散工程において得られる予備分散液では、好ましくは平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下に顔料が分散されているが、この顔料の平均粒径は、より好ましくは  $0.05 \mu\text{m} \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $0.05 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$  であることが望ましい。

【 0 0 4 9 】 またこの予備分散液の粘度が高いと、次いで行われる高圧分散工程の作業性が低下することがあるので、予備分散液の粘度は、 $50000 \text{ cP}$  以下、好ましくは  $20000 \text{ cP}$  以下、さらに好ましくは  $10000 \text{ cP}$  以下であることが望ましい。

【 0 0 5 0 】 なおこの予備分散工程においては、顔料と分散剤が溶媒とともに、必要に応じて使用されるその他

の成分を予備分散液中に含有させてもよい。次に、高压分散工程では、予備分散液に、 $100\text{ kg/cm}^2$ 以上、好ましくは $300\text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力下で、分散処理を施す。この分散処理は、例えば上記のような高压下で、高速で液-液衝突させることができる高压分散機を用いて行われ、例えばマイクロフルイダイザー (microfluidics 社製)、アルティマイザー (ホソカワミクロン (株) 製)、T.K. ナノマイザ (特殊機化工業 (株) 製) 等の高压分散機を用いて行うことができる。

【0051】このようにして得られた顔料分散液は、顔料の平均粒径が $0.05\mu\text{m}\sim 0.7\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0052】また、この顔料分散液の粘度は、 $5000\text{ cp}$ 以下、好ましくは $2000\text{ cp}$ 以下、さらに好ましくは $1000\text{ cp}$ 以下であることが望ましい。この高压分散工程においては、必要に応じて使用されるその他の成分を添加して、顔料分散液中に含有させることができる。

【0053】上記のようにして得られる顔料分散液は、顔料同士が凝集することがなく、顔料の分散性に優れており、長期間にわたって保存しても顔料の分散状態が維持される。

【0054】上記の如くして調製された顔料分散液に、本発明の組成物を形成するための成分、すなわちバインダーポリマー (A) および感放射線性化合物を添加し、前記した如き高压分散機で混合することにより本発明の組成物が調製される。

【0055】本発明の組成物は、基板に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して感放射線

3-エトキシプロピオン酸エチル	300部
2-ヒドロキシエチルメタアクリレート	15部
一端にメタクリロイル基を有するポリスチレン (*1)	10部
ベンジルメタアクリレート	60部
メタアクリル酸	15部
アゾビスイソブチロニトリル	1部
$\alpha$ -メチルスチレンジイマー (*2)	5部

\*1 東亜合成化学工業 (株) 製マクロモノマー AS-6、末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー、分子量 6,000

\*2 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン (88.9%)、2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン (3.4%)、1,1,3-トリメチル-3-フェニルインダン (0.8%) を主要成分として含有する。

上記原料を、攪拌機付きオートクレーブに仕込み、室温にて均一になるまで攪拌し、ついで $80^\circ\text{C}$ に昇温した。

C.I. Pigment Red 177	80部
C.I. Pigment Yellow 83	20部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	90部
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	30部

性組成物層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、着色されたパターンを形成する。この際に使用される放射線としては、特に g 線、i 線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0056】基板としては、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、バイレックスガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等が挙げられる。これらの基板は、一般的には各画素を隔離するブラックストライプが形成されている。

【0057】また、現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ [5,4,0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が $0.001\sim 10$ 重量%、好ましくは $0.01\sim 1$ 重量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0058】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。以下、%は重量%を意味し、部は重量部を意味する。

【0059】合成例 1

その後3時間 $80^\circ\text{C}$ に保持し、ついで2時間 $100^\circ\text{C}$ に保持した。これを室温まで冷却し、ポリマー溶液 A を得た。この間オートクレーブ内は窒素による空気遮断と攪拌を続けた。ポリマー溶液 A (ポリマー濃度30重量%)の重合収率は98%であった。また、ポリマー溶液 A 中のポリマー (以下、「ポリマー A」という) の Mw は25,000であった (東ソー製、HLC-802A にて測定)。

【0060】実施例 1



合成例 1 のポリマー溶液 A

400 部

グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン

2 部

3-エトキシプロピオン酸エチル

1200 部

上記原料をボールミルにて混合し分散させた。この分散液をフィルター（ $2.5\mu\text{m}$  の異物を 95% カットする性能を有する）を用いてろ過し、本発明の組成物分散液を得た。

【0061】この分散液をクロムによるブラックマトリックスを形成したガラス基板上にスピンコーターにより乾燥膜厚が  $2\mu\text{m}$  になるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥させたところ、赤色の均一な塗膜が得られた。

【0062】さらに、解像度評価用の  $10\sim 100\mu\text{m}$  のマスク孔幅を有するフォトマスクを介して高圧水銀灯により  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  の光エネルギーを照射し、テ

C. I. Pigment Red 177

80 部

C. I. Pigment Yellow 83

20 部

ペンタエリスリトールトリアクリレート

90 部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

30 部

合成例 1 のポリマー溶液 A

400 部

グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン

2 部

マロン酸

3 部

3-エトキシプロピオン酸エチル

1200 部

上記原料をボールミルにて混合し分散させた。この分散液をフィルター（ $2.5\mu\text{m}$  の異物を 95% カットする性能を有する）を用いてろ過し、本発明の組成物分散液を得た。

【0065】この分散液をクロムによるブラックマトリックスを形成したガラス基板上にスピンコーターにより乾燥膜厚が  $2\mu\text{m}$  になるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥させたところ、赤色の均一な塗膜が得られた。

【0066】さらに、解像度評価用の  $10\sim 100\mu\text{m}$  のマスク孔幅を有するフォトマスクを介して高圧水銀灯により  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  の光エネルギーを照射し、テ

C. I. Pigment Green 36

75 部

C. I. Pigment Yellow 83

25 部

イソネット S-20 (\*1)

10 部

3-エトキシプロピオン酸エチル

190 部

(\*1 三洋化成製 分散剤)

上記原料をディゾルバー等で 1 時間混合し、さらに高圧分散機（T.K. ナノマイザー：特殊機化工業（株）製）

に充填し、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力をかけて、高圧分散処理を行い、顔料分散液を得た。

顔料分散液

300 部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

90 部

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-

モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン

40 部

合成例 1 のポリマー溶液 A

400 部

グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン

2 部

シトラコン酸

3 部

3-エトキシプロピオン酸エチル

1000 部

上記の原料をボールミルにて混合し分散させた。この分散液をフィルター（ $2.5\mu\text{m}$  の異物を 95% カット

する性能を有する）を用いてろ過し、本発明の組成物分散液を得た。

トラメチルアンモニウムヒドロキシドの 0.1% 水溶液を用いて現像し、水でリンスしたのち、 $180^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥を行った。

【0063】得られた画素は、 $10\sim 100\mu\text{m}$  の細線のパターンを有し、光学顕微鏡で観察したところ、シャープなエッジを有したパターンであった。さらに非画素部には地汚れが無く、また、 $5\mu\text{m}$  以下の微細なパターンを形成しても剥がれることなく、高精細なカラーフィルターとして好適に使用できるものであった。

【0064】実施例 2

トラメチルアンモニウムヒドロキシドの 0.1% 水溶液を用いて現像し、水でリンスしたのち、 $180^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥を行った。

【0067】得られた画素は、 $10\sim 100\mu\text{m}$  の細線のパターンを有し、光学顕微鏡で観察したところ、シャープなエッジを有したパターンであった。さらに非画素部には地汚れが無く、また、 $5\mu\text{m}$  以下の微細なパターンを形成しても剥がれることなく、高精細なカラーフィルターとして好適に使用できるものであった。

【0068】実施例 3

【0069】この分散液をクロムによるブラックマトリックスを形成したガラス基板上にスピンコーターにより乾燥膜厚が $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で10分間乾燥させたところ、緑色の均一な塗膜が得られた。

【0070】さらに、解像度評価用の $10\sim100\mu\text{m}$ のマスク孔幅を有するフォトマスクを介して高圧水銀灯により $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光エネルギーを照射し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの $0.1\%$ 水溶液を用いて現像し、水でリンスしたのち、 $180^\circ\text{C}$ で1時間乾燥を行った。

【0071】得られた画素は、消偏（偏光の散乱）作用が少なく、 $10\sim100\mu\text{m}$ の細線のパターンを有し、光学顕微鏡で観察したところ、シャープなエッジを有したパターンであった。さらに非画素部には地汚れがなく、また、 $5\mu\text{m}$ 以下の微細なパターンを形成しても剥がれることなく、高精細なカラーフィルターとして好適に使用できるものであった。

【0072】本発明の実施態様をまとめて示せば以下のとおりである。

1. (A) (A-1) アルコール性水酸基を有するモノマー、(A-2) マクロモノマーおよび(A-3) これらと共重合可能な他のモノマーの共重合体であるバインダーポリマー、(B) 顔料並びに(C) 感放射線性化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

2. バインダーポリマー(A) が(A-1) アルコール性水酸基を有するモノマー、(A-2) (メタ) アクリロイル基を片方の分子末端に有する分子量 $1,000\sim10,000$ のマクロモノマーおよび(A-3) 不飽和カルボン酸、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、ベンジルメタクリレート、アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーの共重合体である上記1に記載の感放射線性組成物。

3. バインダーポリマー(A) が(A-1) アルコール性水酸基を有するモノマー、(A-2) マクロモノマーおよび(A-3) これらと共重合可能な他のモノマーとを、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーを連鎖移動剤として重合して得られた共重合体である上記1に記載の感放射線性組成物。

4. アルコール性水酸基を有するモノマー(A-1) が

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートおよびポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種である上記1に記載の感放射線性組成物。

5. マクロモノマー(A-2) がスチレン、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルピリジン、ブタジエンおよびイソプレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の単独重合体または共重合体の片方の分子末端にメタクリロイル基を有し且つ分子量 $1,000\sim10,000$ である上記1に記載の感放射線性組成物。

6. 感放射線性化合物(C) が、放射線重合開始剤および光重合性モノマーの組合せからなる上記1に記載の感放射線性組成物。

7. バインダーポリマー(A)、顔料(B) および感放射線性化合物(C) の他に、さらに $1,000$ 以下の分子量を有し、分子中に少なくとも1個の酸基を有する有機カルボン酸を含有する上記1に記載の感放射線性組成物。

8. 有機カルボン酸が、イタコン酸、マロン酸、シトラコン酸、メサコン酸、フマル酸およびフタル酸よりなる群から選ばれた化合物である上記7に記載の感放射線性組成物。

【0073】

【発明の効果】本発明の顔料を分散した感放射線性組成物は、フォトリソグラフィー法によって高精細な画素を提供することができ、カラーフィルターのブラックマトリックスおよびガラス基板への地汚れを起こさず、且つブラックマトリックスおよびガラス基板への密着性に優れた画素を与える、塗膜物性に優れた、カラーフィルターを形成するために好適に用いられる。従って、本発明の顔料を分散した感放射線性組成物は、電子工業における液晶表示素子のカラー化のためのカラーフィルターや固体撮像素子の色分解のためのカラーフィルター等をはじめとするカラーフィルターの製造に広く好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7/031

(72) 発明者 志谷 文音

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内